

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001379

International filing date: 01 February 2005 (01.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-318075
Filing date: 01 November 2004 (01.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 1 日
Date of Application:

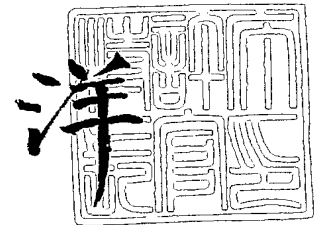
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 1 8 0 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 1 8 0 7 5]

出 願 人 住 友 チ タ ニ ウ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 4 3 4 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 AP844D0253
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C22C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内
 小笠原 忠司
 【氏名】
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内
 山口 誠
 【氏名】
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内
 堀 雅彦
 【氏名】
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内
 上西 徹
 【氏名】
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 住友チタニウム株式会社内
 岳下 勝則
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 397064944
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100103481
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 道雄
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 44827
 【出願日】 平成16年 2月20日
 【整理番号】 P3457AP809
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 038667
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9723705

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含み、前記反応槽が、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成した Ca が陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備するものであることを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 2】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で、陰極として導電性の多孔質体を使用して電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように前記陰極を通して TiCl₄を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 3】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程と、前記電気分解に伴って陽極側に生成する Cl₂を TiO₂に反応させて TiCl₄を生成する塩化工程とを含み、該塩化工程で生成された TiCl₄を前記反応槽内での Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用することを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 4】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内に生成された Ti 又は Ti 合金を熔融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 5】

前記反応槽の外で前記 Ti 又は Ti 合金から分離された熔融塩を前記反応槽へ戻す請求項 4 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 6】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂の他に、NaCl、KCl、LiCl 及び CaF₂のうちの少なくとも 1 種を含み且つ Ca が溶解した多元系熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 7】

前記多元系熔融塩は、融点が 600℃以下となる比率で少なくとも CaCl₂及び NaCl を含み、前記還元電解工程では、その混合熔融塩を融点以上 600℃以下に保持する

請求項 6 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 8】

前記反応槽内での Ti の生成又は Ti 合金の生成に使用された熔融塩を一旦槽外へ抜き出し、槽外で 600℃超に加熱して Na を生成させ、生成した Na を分離除去した後に、前記熔融塩を槽内へ戻す Na 分離工程を含む請求項 7 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 9】

前記 Na 分離工程は、前記 Ti 分離工程を兼ねる請求項 8 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 10】

前記 Na 分離工程で熔融塩から分離された Na を還元電解工程へ供給する請求項 8 に記載の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 11】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄ 及び他の金属塩化物を含む混合ガスを前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【請求項 12】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl₂を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄ を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を平均粒径が 0.5 ～ 50 μm の粒体として生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、四塩化チタン ($TiCl_4$) を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属チタンの工業的な製法としては、 $TiCl_4$ をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である $TiCl_4$ がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である塩化マグネシウム ($MgCl_2$) が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から $TiCl_4$ の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で $TiCl_4$ がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成すると同時に、熔融 $MgCl_2$ が液面近傍に副生する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降し、熔融 $MgCl_2$ も比重が熔融Mgより大きいので下方に沈降して、熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、 $TiCl_4$ の還元反応が継続して進行する。

【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品が製造される。しかし、製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 $TiCl_4$ の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$ の供給速度が制限される理由としては次の3つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である $TiCl_4$ の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積または単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、 $TiCl_4$ の供給速度を大きくしすぎると、前述の比重差置換が間に合わず、液面に $MgCl_2$ が残ってこれに $TiCl_4$ が供給されるようになる。その結果、供給された $TiCl_4$ は未反応の $TiCl_4$ ガスや、 $TiCl_3$ などの低級塩化物のガス（これらを、「未反応ガス」という）となって反応容器外へ排出されるため、 $TiCl_4$ の利用効率が低下する。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うので避ける必要がある。従って、 $TiCl_4$ の供給速度が制限される。

【0006】

また、 $TiCl_4$ の供給速度を大きくすると、熔融Mgの液面から生じるMg蒸気が $TiCl_4$ の蒸気と反応して熔融Mg液面より上方の反応容器内面におけるTi析出量が多くなる。一方、 $TiCl_4$ の還元が進むにつれて熔融Mgの液面が上昇するため、反応容器の上部内面に析出したTiが、還元工程の後半では熔融Mgに浸漬した状態となり、液面の有効面積が減少して反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$ の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTiの析出を極力抑えることが必要になる。

【0007】

特許文献1で、液状の $TiCl_4$ を熔融Mgが存在する液面に分散供給することによって反応効率を高め、反応容器の上部内面におけるTiの析出を抑制する方法が提案されている。しかし、前記Ti析出の抑制対策としては十分ではない。

【0008】

さらに、クロール法では、反応容器内の熔融Mgの液面近傍だけで反応が行われるため、発熱する領域が狭く、局所的に温度が上昇する。そのため、冷却が困難となり、 $TiCl_4$ の供給速度が制限されることになる。

【0009】

TiCl₄の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mgの液面近傍で粒子状に生成したTi粉が、熔融Mgの濡れ性（粘着性）により凝集し、その状態で沈降し、沈降中にも熔融液が有する熱により焼結して粒成長する。そのため、生成したTiを微粉として反応容器外へ取り出し、回収することが難しく、製造を連続的に行うことが困難で、生産性の向上が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのは、このためである。

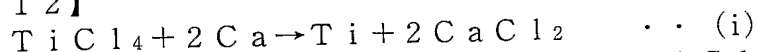
【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、特許文献2に、TiCl₄の還元剤としてMg以外の例えばCaの使用が可能であることが記載されている。また、特許文献3に、Caによる還元反応を用いたTi製造方法として、反応容器内に塩化カルシウム（CaCl₂）の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方からTiCl₄ガスを供給して、CaCl₂の熔融塩中で溶解CaとTiCl₄を反応させる方法が記載されている。

【0011】

Caによる還元では、下記(i)式の反応により、TiCl₄から金属Tiが生成し、それと共にCaCl₂が副生する。

【0012】



CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl₄の還元剤に適している。

特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融CaCl₂中に溶解させて使用するが、このように、熔融CaCl₂中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl₄を供給する場合と比べて反応の生じる領域（反応場）が広がり、発熱領域も広がるので、冷却が容易になる。従って、TiCl₄の供給速度を大幅に高めることができ、生産性の向上が期待できる。

【0013】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。この方法では、還元剤として極めて高価な金属Caの粉末を使用するので、製造コストが、クロール法よりも高価となるからである。

【0014】

更に、別のTi製造方法としては、特許文献4に、酸化チタン（TiO₂）を、TiCl₄を経由せずCaにより直接還元する方法（オルソンの方法）が記載されている。この方法は、酸化物直接還元法の一種で、高能率である。しかし、高純度のTiO₂を使用しなければならないので、高純度のTiを製造するのには適さない。

【0015】

【特許文献1】特開平8-295955号公報

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

【特許文献3】米国特許第4820339号明細書

【特許文献4】米国特許第2845386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的を達成するために、本発明者らは、TiCl₄のCaによる還元が不可欠であると考え、前掲の特許文献3に記載されたようなCaCl₂の熔融塩中に溶解するCaを利用する方法について検討した。

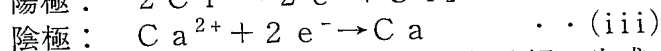
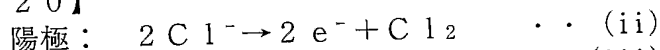
【0018】

この場合、還元反応容器内では、前記 (i) 式の反応の進行に伴い溶融塩中の Ca が消費されるが、これを補うために、特許文献 3 に記載された方法では、金属 Ca の粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。しかし、本発明者らは、Ca 還元による Ti の製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される溶融塩中の Ca を経済的に補充する必要があると考え、その手段として、溶融塩中の溶解 Ca 濃度を電気分解により操作する方法を案出した。

【0019】

即ち、反応槽内で溶融 CaCl_2 を電気分解すると、下記 (ii) 式及び (iii) 式の電極反応が進行して、陽極の表面近傍で Cl_2 ガスが発生し、陰極の表面近傍で Ca が生成するので、溶融塩中の Ca 濃度を高めることができる。そこで、この陰極側に生成する Ca と反応するように TiCl_4 を溶融 CaCl_2 中に供給すると、Ti の生成に消費される Ca が随時補充されるので、外部からの金属 Ca の補充や金属 Ca の抽出が不要になり、金属 Ti の経済的な製造が可能になる。

【0020】



TiCl₄ の還元消費される Ca を電気分解で生成する Ca で補充する方法は、還元と電気分解をそれぞれ還元槽と電解槽で行わせ、両槽間で溶融 CaCl_2 を循環させることによって可能である。しかし、電気分解で陰極側に生成する Ca と反応するように、TiCl₄ を反応槽内の溶融 CaCl_2 中に供給してやれば、反応槽が還元槽と電解槽を兼ねることとなり、両槽を設ける必要がなく、還元槽と電解槽の間で溶融 CaCl_2 を循環させる場合と比べて設備コストなどの面でも非常に有利となる。

【0021】

本発明はかかる考察に基づいてなされたものであり、その要旨は、下記 (1) ~ (7) の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法にある。

【0022】

(1) Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つ Ca が溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を溶融塩から分離する Ti 分離工程とを含み、前記反応槽が、槽内の溶融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成した Ca が陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備するものである Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

【0023】

(2) Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つ Ca が溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で、陰極として導電性の多孔質体を使用して電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように前記陰極を通して TiCl₄ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を溶融塩から分離する Ti 分離工程とを含む Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法である。

【0024】

(3) Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つ Ca が溶解した溶融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の溶融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl₄ を含む金属塩化物を前記溶融塩中に供給して、前記溶融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を溶融塩から分離する Ti 分離工程と、前記電気分解に伴って陽極側に生成する Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl₄ を生成する塩化工程とを含み、該塩化工程で生成された TiCl₄ を前記反応槽内

でのTi又はTi合金の生成反応に使用するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

【0025】

(4) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように TiCl_4 を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内に生成されたTi又はTi合金を熔融塩と共に前記反応槽の外へ抜き出して、槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

【0026】

(5) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 の他に、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 及び CaF_2 のうちの少なくとも1種を含み且つCaが溶解した多元系熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように TiCl_4 を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

【0027】

(6) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように TiCl_4 及び他の金属塩化物を含む混合ガスを前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

【0028】

(7) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するように TiCl_4 を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を平均粒径が0.5～50 μm の粒体として生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

【0029】

前記(1)～(7)に記載の本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、いずれも、例えば熔融塩として熔融 CaCl_2 を反応槽内に保持する。反応槽内の熔融塩中に TiCl_4 を供給すると、その TiCl_4 が熔融塩に溶解しているCaにより還元されて、粒状及び／又は粉状の金属Ti（以下、これを「Ti粒」と記す）が生成する。Ti粒の生成に伴って熔融塩中の溶解Caは消費されるが、反応槽内では還元反応と同時に熔融 CaCl_2 の電気分解が進行しているので、陰極側にCaが生成し、消費された溶解Caが補充される。このため、Ti粒を連続的に製造するにもかかわらず、金属Caの補充操作や金属Caの抽出操作が不要になる。

【0030】

従来、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、Caと CaCl_2 の分離が困難なことである。Mgは MgCl_2 を電解して製造されるが、Mgは MgCl_2 に殆ど溶解しないので、生成されたMgは効率よく回収できる。Naも NaCl を電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、Caは CaCl_2 の電解により製造されるが、生成されたCaは CaCl_2 に約1.5%溶解する。そのため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクション（陰極側に生成したCaが陽極側に生成した Cl_2 と結合して CaCl_2 に戻る反応）で CaCl_2

を生成する現象も加わるために、製造効率が悪い。電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高める技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは高くならざるを得ない。

【0031】

しかし、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融CaCl₂中に溶解したCaを使用し、Caを分離する必要がないため、Caの電解製造コストを低減することができる。

【0032】

また、熔融CaCl₂中でのCa還元を利用すれば、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850℃での蒸気圧はMgが6.7 kPa (50 mmHg)であるのに対して、Caは0.3 kPa (2 mmHg)と極めて小さく、そのため、反応槽の上部内面へのTi析出量は、還元でCaを使用した場合、Mgに比べて格段に少なくなる。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl₄供給速度の大幅増大も可能になる。

【0033】

その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaがCaCl₂に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集や、焼結による粒成長もはるかに少なく、生成Tiを粉末状態で反応槽外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能となる。

【0034】

熔融CaCl₂液中へのTiCl₄の供給形態としては、TiCl₄を熔融CaCl₂液中へガス状態で直接供給するのが、熔融CaCl₂液中のCaに対するTiCl₄の接触効率が高く、特に望ましい形態である。しかし、これに限らず、熔融CaCl₂液の液面に液体又はガス状態のTiCl₄を供給したり、熔融CaCl₂液上に保持された熔融Ca液の液面や液中に液体又はガス状態のTiCl₄を供給することも可能である。

【0035】

熔融CaCl₂液上に保持された熔融Ca液面にTiCl₄の液体を供給して還元反応を行わせる場合、熔融Ca液を、熔融CaCl₂液中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態とするのが望ましい。Ca層が薄ければ、熔融CaCl₂液中のCaも反応に関与するので、熔融Ca層から熔融CaCl₂層にかけて反応を行わせ、TiCl₄の供給速度の増大により比重差置換が間に合わなくなってもTiの生成を継続させることができる。

【0036】

前記TiCl₄ガスの供給に関し、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法がクロール法と比べて有利であることについて述べる。

【0037】

クロール法では、熔融Mg液の液面にTiCl₄の液体を供給するが、反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中にTiCl₄のガスを供給することも試みられた。しかし、前述したように、Mgの蒸気圧が高いため、TiCl₄ガスの供給管へMg蒸気が侵入し、TiCl₄と反応して供給管を閉塞させてしまう。

【0038】

一方、熔融MgCl₂液中にTiCl₄のガスを供給することも試みたが、供給管を閉塞させる頻度は低下するものの、管閉塞の事態は依然として残る。TiCl₄ガスのバブリングにより熔融物が攪拌され、供給管に熔融Mgが到達する場合があるからである。しかも、熔融MgCl₂液中にTiCl₄を供給しても、その熔融塩中にMgが殆ど溶解しないため、還元反応が起こり難くなる。

【0039】

これに対して、Ca還元を利用する方法では、前記供給管の閉塞が起こりにくく、熔融CaCl₂液中へのTiCl₄ガスの供給が可能である。供給管が閉塞しにくいのは、熔融Caの蒸気圧が低いことによるものと推察される。

【0040】

即ち、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、 $TiCl_4$ を熔融 $CaCl_2$ 液中へガス状態で直接供給するのが特に望ましいが、実際の作業上もこの供給形態が問題なく実施可能である。また、熔融 $CaCl_2$ 液の液面や、熔融 $CaCl_2$ 液上に保持された熔融Ca液の液面、液中に $TiCl_4$ の液体やガスを供給する形態を採ることもできる。

【0041】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融 $CaCl_2$ 液中に生成したTi粒の熔融 $CaCl_2$ 液からの分離については、反応槽内又は反応槽外のいずれでも実施可能である。

【0042】

しかし、反応槽内で行うとバッチ方式となるので、生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融 $CaCl_2$ 液と共に反応槽外へ抜き取り、反応槽外で熔融 $CaCl_2$ 液からTi粒を分離するのがよい。この工程をTi分離工程として含む方法が、前記(4)に記載のTi又はTi合金の製造方法である。この製造方法によれば、機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融 $CaCl_2$ 液から簡単に分離することができる。

【0043】

電気分解で生成した Cl_2 の取り扱いについては、これを TiO_2 と反応させて $TiCl_4$ を生成させ、これを反応槽内でのTi又はTi合金の生成反応に使用するのが望ましい〔前記(3)に記載の製造方法〕。

【0044】

本発明の製造方法でTiを製造する場合、原料としては、 $TiCl_4$ を使用するが、 $TiCl_4$ と他の金属塩化物とを混合して使用することにより、Ti合金を製造することも可能である。 $TiCl_4$ も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるので、この方法によってTi合金を製造することができる。

【0045】

前記の $TiCl_4$ 及び他の金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態で使用してもよいが、 $TiCl_4$ 及び他の金属塩化物を含む混合ガスとして使用するのが、熔融 $CaCl_2$ 液中のCaに対する $TiCl_4$ の接触効率が高く、望ましい〔前記(6)に記載の製造方法〕。

【0046】

本発明のようなCa還元によるTi又はTi合金の製造方法では、熔融 $CaCl_2$ 中のCa（陰極側に生成したCaや未反応のCa）が陽極側に生成した Cl_2 と結合して $CaCl_2$ に戻るバックリアクションや、Caの反応性が高いことによる炉材の損耗が問題になる。バックリアクションが生じると、それに電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。

【0047】

前者の問題、特に、陰極側に生成したCaが陽極側に生成した Cl_2 と結合するバックリアクションについては、熔融塩を保持する反応槽として、槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極側と陰極側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成したCaが陽極側へ移動するのを阻止する隔膜を装備する反応槽を用いれば、効果的に抑制することができる〔前記(1)に記載の製造方法〕。

【0048】

また、後者の炉材の損耗の問題に対しては、熔融塩を $CaCl_2$ 単独ではなく、混合塩としてその融点を下げ、熔融塩の温度（つまり、浴温）を下げるのが有効である。即ち、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融塩として、通常、融点が $780^{\circ}C$ の $CaCl_2$ を用いるが、 $CaCl_2-NaCl$ 、 $CaCl_2-KCl$ の2元系の熔融塩や、 $CaCl_2-NaCl-KCl$ の3元系の熔融塩のように、 $CaCl_2$ に対して他の塩（例えば、 $NaCl$ 、 KCl 、 $LiCl$ 及び CaF_2 ）のうちの1種以上を混合し、多元系熔融塩とすることも可能である〔前記(5)に記載の製造方法〕。

【0049】

これにより、塩の融点が下がるので、熔融塩の温度（浴温）を低下させることが可能になる。その結果、炉材の寿命の延長、炉材コストの低減、更には、液面からのCaや塩の蒸発の抑制が可能になる。

【0050】

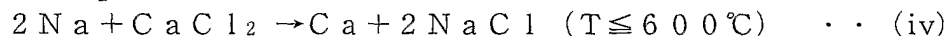
多元系の熔融塩で注意しなければならないのは、CaCl₂にNaClを加えた混合熔融塩である。

【0051】

図4はCaCl₂とNaClの2元系混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示している。CaCl₂の融点は単独では約780℃である。一方、NaClの融点は単独では約800℃である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約500℃まで下がる。そして、NaClの混合比率が約20～45%の範囲で、混合塩の融点は600℃以下となる。

CaCl₂-NaCl、CaCl₂-NaCl-KClのようなCaCl₂及びNaClを含む多元系熔融塩では、下記(iv)式及び(v)式に示すように、熔融塩の温度が600℃以下ではCaが生成するが、600℃超ではNaが生成するという特有の現象がある。つまり、CaCl₂にNaClを混合して熔融塩の温度を下げても、600℃を超える場合は熔融塩中にNaが生成してCaは生成せず、Caによる還元反応が進行しない。このため、CaCl₂にNaClを混合して熔融塩の温度を下げる場合は、融点が600℃以下になるようにNaClを混合し、且つその混合熔融塩の温度を600℃以下に管理することが重要となる。

【0052】



CaCl₂及びNaClを含む多元系熔融塩では、前述のような使用上の制約があることに注意する必要があるが、一方で熔融塩の大幅な温度低下が可能なので、炉材保護の面からはむしろ望ましい。加えて、前記特有の現象は、バックリアクション、特に未反応のCaが陽極側に生成したCl₂と結合してCaCl₂に戻るバックリアクションの抑制に有効である。

【0053】

具体的に説明すると、反応槽内の陰極側に生成したTi粒を熔融塩から分離する場合、前述したように、Ti粒を使用済みの熔融塩と共に槽外へ抜き出し、槽外でTi粒を熔融塩から分離する操作を行なうのが作業上は合理的である。その場合、Ti粒から分離された熔融塩は通常、反応槽内の陽極側へ戻すことになるが、その熔融塩は使用済みとは言え未反応のCaを含んでおり、これがバックリアクションの原因となる。

【0054】

しかしながら、反応槽内の陰極側から抜き出した600℃以下の熔融塩を、反応槽内の陽極側へ戻す前に、反応槽の外で一旦600℃超に昇温すると、前記(v)式の反応により熔融塩中の未反応CaがNaに置き換わる。しかも、そのNaはCaと異なり熔融塩に溶解しないので、熔融塩から分離した状態になり、Naを熔融塩から分離除去することが可能となる。このため、そのNaを分離除去してから熔融塩を反応槽内の陰極側へ戻せば、反応槽内の陽極側で熔融塩を再度600℃以下に降温しても、Naは除去されているので前記(iv)式の反応は進行せず、Caの再生成は阻止される。

【0055】

つまり、CaCl₂及びNaClを含む多元系熔融塩では、Caは熔融塩に溶解するが、Naは熔融塩に溶解しない。また、熔融塩の温度が600℃を超えると、Caに代わってNaが生成する。この二つの現象を組み合わせるならば、使用済みの熔融塩に含まれる未反応のCaを低減することが可能になり、未反応Caによるバックリアクション及び電流効率の低下を効果的に抑制できるのである。

【0056】

生成されるTi粒又はTi合金粒のサイズについては、平均で $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が望ましい〔前記(7)に記載の製造方法〕。Ti又はTi合金の粒が熔融塩中で生成した後、その粒を熔融塩と共に反応槽から抜き出し熔融塩と分離することになるが、粒のサイズが、熔融塩と一緒に流動するような $50 \mu\text{m}$ 以下の小さいサイズでなければ、熔融塩と共に反応槽から抜き出すことが難しく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上でなければ、抜き出し後の熔融塩との分離が難しくなるからである。

【発明の効果】

【0057】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、TiCl₄を還元する方法であるため、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。還元剤にCaを使用し、CaCl₂を含む熔融塩中のCaにTiCl₄を含む金属塩化物を反応させるので、TiCl₄の供給速度を増大できる。更に、CaCl₂中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、粒子同士の凝集や、焼結による粒成長が極めて少なく、これらを反応槽外へ取り出すことができ、連続的な操業が可能である。

【0058】

特に、反応槽内で還元反応と電解反応を同時に進行させ、還元反応で消費されるCaを電解反応で補うことにより、Caを常時、熔融塩に溶解した状態で利用することができるので、Caを単独で取り扱う必要がない。しかも、その際危惧されるCaによるバックリアクションも効果的に抑制できる。

【0059】

従って、本発明の製造方法によれば、高純度の金属Ti又はTi合金を高価な還元剤を使用せずに、能率よく経済的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0060】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0061】

図1は本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【0062】

第1実施形態では、還元反応及び電解反応を同時進行的に行う反応槽1が使用される。反応槽1は、熔融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの熔融CaCl₂を保持する。CaCl₂は融点が約 780°C であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

【0063】

反応槽1では、熔融塩である熔融CaCl₂が陽極2と陰極3間に通電することにより電気分解され、陽極2の側でCl₂ガスが発生し、陰極3の側でCaが生成する。反応槽1の内部は、隔壁4により陽極側と陰極側に分離されている。隔壁4は、多孔質のセラミックス薄板であり、熔融塩の移動を許容しつつ、陰極3の側で生成したCaが陽極2の側へ移動するのを阻止する。

【0064】

そして反応槽1内では、熔融塩の電気分解と並行して、槽内の陰極側の熔融塩中にガス状のTiCl₄が分散して注入される。これにより、注入されたTiCl₄が熔融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成したTi粒は比重差により沈降し、反応槽1内の陰極側の底に溜まる。

【0065】

反応槽1内の陰極側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応槽1から抜き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応槽1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。Ti分離工程で得られたTi粒は熔融されTiインゴットとされる。

【0066】

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Caが

消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応槽1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、反応槽1内の陽極側へ導入される。

【0067】

反応槽1内の陰極側では、還元反応によるTi粒の生成に伴って熔融塩中のCaが消費される。しかし、槽内で同時に進行する電気分解により、槽内の陰極3の表面近傍でCaが生成し、これによりCaの消費分が補充される。つまり、陰極3の表面近傍で生成するCaによって、熔融塩中に供給されるTiCl₄が逐次直接的に還元される。

【0068】

一方、反応槽1内の陽極側では、Ti分離工程から使用済みの熔融塩が逐次導入される。これにより、反応槽1内には、陽極側から陰極側へ向かう熔融塩の一方向流が形成され、陰極側で生成するCaの陽極側への流入が回避される。図示した例では、反応槽1内を陽極側と陰極側に仕切る隔膜4が設けられているが、この隔膜の設置と前記一方向流を形成する操作を組み合わせれば、バックリアクション及びこれによる電流効率の低下の抑制に対して一層有効である。

【0069】

反応槽1内の陽極2側で発生したCl₂ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、このCl₂ガスをTiO₂及び炭素(C)と反応させる(塩化处理する)ことにより、Tiの原料であるTiCl₄を生成させる。生成したTiCl₄は反応槽1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

【0070】

以上述べたように、第1実施形態では、反応槽1内でCa還元によるTi粒の生成、即ちCaの消費と、電気分解によるCaの補充とが同時進行的に行なわれる。このため、固体状態でのCaの補充も取り出しも必要なく、Ca還元による高品質のTi粒が、連続的かつ経済的に製造される。しかも、反応槽1は還元槽及び電解槽を兼ねており、設備面での経済的メリットも大きい。更に、反応槽1内では、陰極側で生成するCaの陽極側への流入が回避されるので、Caが陽極側で発生するCl₂ガスと反応するバックリアクションも防止できる。

【0071】

なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でもCaCl₂の融点(約780℃)より高い温度に管理されている。

【0072】

図2は本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【0073】

第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点で相違する。即ち、熔融塩として、融点600℃以下になる比率で混合したCaCl₂とNaClの混合物を使用し、反応槽1では、その混合熔融塩を600℃以下に保持し、Ti分離工程で使用する分離槽5では、その混合熔融塩を600℃超に保持する。

【0074】

還元及び電解を行う反応槽1で熔融塩の温度を600℃以下に保持する(即ち、低温還元及び低温電解を行う)ので、熔融塩がCaCl₂とNaClの混合塩であるにもかかわらず、還元剤としてCaが熔融塩中に存在する(前記(iv)式参照)。このため、Caによる還元反応と電気分解によるCaの生成補充が同時進行する。また、反応槽1で低温還元及び低温電解を行うことにより、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。

【0075】

CaはMgと比べて反応性が高く、Ca還元によりTi又はTi合金を量産する場合、Caに長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題であるが、低温還元及び低温電解により操業時の熔融塩の温度を低下させ得るので、炉材に対する負荷が軽減され、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できる。

【0076】

一方、Ti分離工程では、反応槽1から熔融塩がTi粒と共に、また独立に(つまり、

熔融塩のみが) 分離槽 5 内へ抜き出される。反応槽 1 から抜き出される熔融塩は、使用済みであり、Ca が消費されてはいるものの、若干量の未反応 Ca を含んでいる。これが反応槽 1 内の陽極 2 側へ戻されると、陽極 2 側で発生する Cl_2 ガスと反応してバックリアクションが起きる。

【0077】

しかし、本実施形態では、分離槽 5 内の熔融塩の温度が、反応槽 1 と異なり、 600°C 超に保持されているので、熔融塩中に若干含まれる未反応 Ca が Na に置き換わる (前記 (v) 式参照)。Na は Ca と異なり熔融塩に溶解せず、分離して熔融塩上に浮上し、熔融塩から除去される。こうして未反応 Ca (つまり、還元剤金属) が除去された熔融塩は反応槽 1 内の陽極 2 側へ送られ、ここで 600°C 以下に温度管理されるが、前記のように Na は除去されているので、(iv) 式の反応は起らず、Ca は再生成しない。よって、未反応 Ca の混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が阻止される。

【0078】

つまり、この実施形態における Ti 分離工程は、Na 分離工程 (還元剤分離工程) を兼ねており、反応槽 1 へ戻す熔融塩中の未反応 Ca を事前に Na に置き換えて除去することにより、合理的、経済的な操業を可能にする。分離槽 5 で熔融塩から分離された Na は、反応槽 1 内の陰極 3 側へ返送され、ここで 600°C 以下に温度管理されることにより Ca に戻り (前記 (iv) 式)、還元反応に再使用される。

【0079】

なお、分離槽 5 内の熔融塩の温度を、反応槽 1 と同じ 600°C 以下にすることも当然可能であり、その場合は、未反応 Ca の除去ができない反面、炉材の耐久性の面では有利となる。

【0080】

図 3 は本発明の第 3 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

【0081】

第 3 実施形態は、第 1 実施形態と比べて陰極 3 の構造が相違する。即ち、前記 (2) に記載の製造方法を実施することができる金属 Ti 製造装置の構成例で、第 1 実施形態では、陰極 3 は例えば Fe、Ti などの固体金属であるが、この実施形態では、陰極 3 は導電性の多孔質体である。具体的には、Ti のポーラス焼結体、Fe のポーラス焼結体など多孔質の導電性材料である。そして本実施形態では、Ti の原料である TiCl_4 のガスが、この多孔質の陰極 3 を通して (つまり、多孔質体の内部を通過して) 反応槽 1 内の陰極 3 側の熔融塩中に供給される。

【0082】

反応槽 1 内の陰極側の熔融塩中に TiCl_4 を供給する場合、出来るだけ陰極 3 の表面に近い部分に供給するのがよい。なぜなら、電気分解による Ca の生成は陰極 3 の表面近傍で行なわれるため、陰極 3 の表面に近い部分に TiCl_4 を供給する方が、両者の反応効率が上がるからである。本実施形態を採用することによって Ti 粒の生産性は更に向上する。

【0083】

本実施形態でも第 2 実施形態と同様に CaCl_2 と NaCl の混合熔融塩の使用、及びこれによる低温還元・低温電解と、高温での未反応 Ca (還元剤) の分離が可能である。

【0084】

以上述べたいずれの実施形態でも、陽極 2 にはカーボン又はグラファイトを使用し、 Cl_2 を発生させる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法によれば、原料である TiCl_4 の供給速度を高めることができ、高純度の Ti 又は Ti 合金を連続的に製造することが可能である。しかも、反応槽内で還元反応と電解反応を同時に進行させ、還元反応で消費さ

れるCaを電解反応で補うことができるので、Caそれ自体を単独で取り扱う必要がない。また、Caによるバックリアクションを効果的に抑制できる。

【0086】

従って、本発明の製造方法は、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造する手段として有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】 本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図2】 本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図3】 本発明の第3実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

【図4】 CaCl₂とNaClの2元系混合溶融塩における混合比率と融点の関係を
示す図である。

【符号の説明】

【0088】

1：反応槽

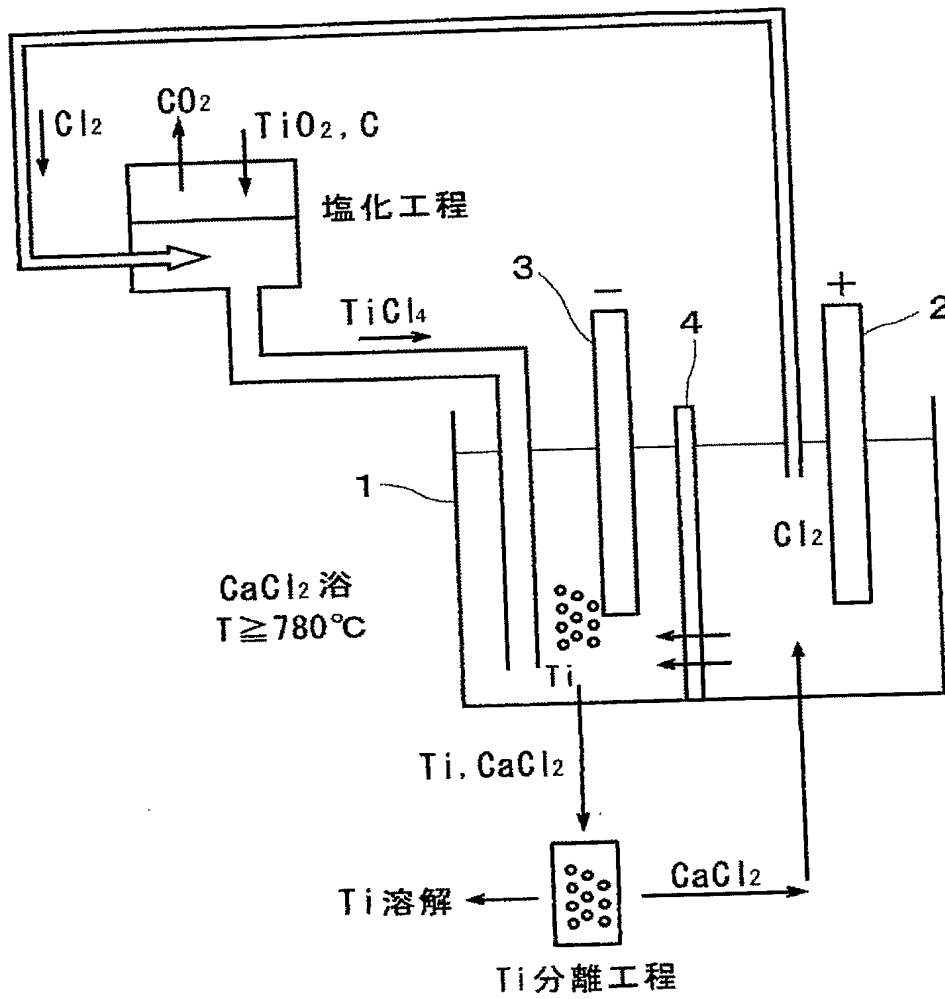
2：陽極

3：陰極

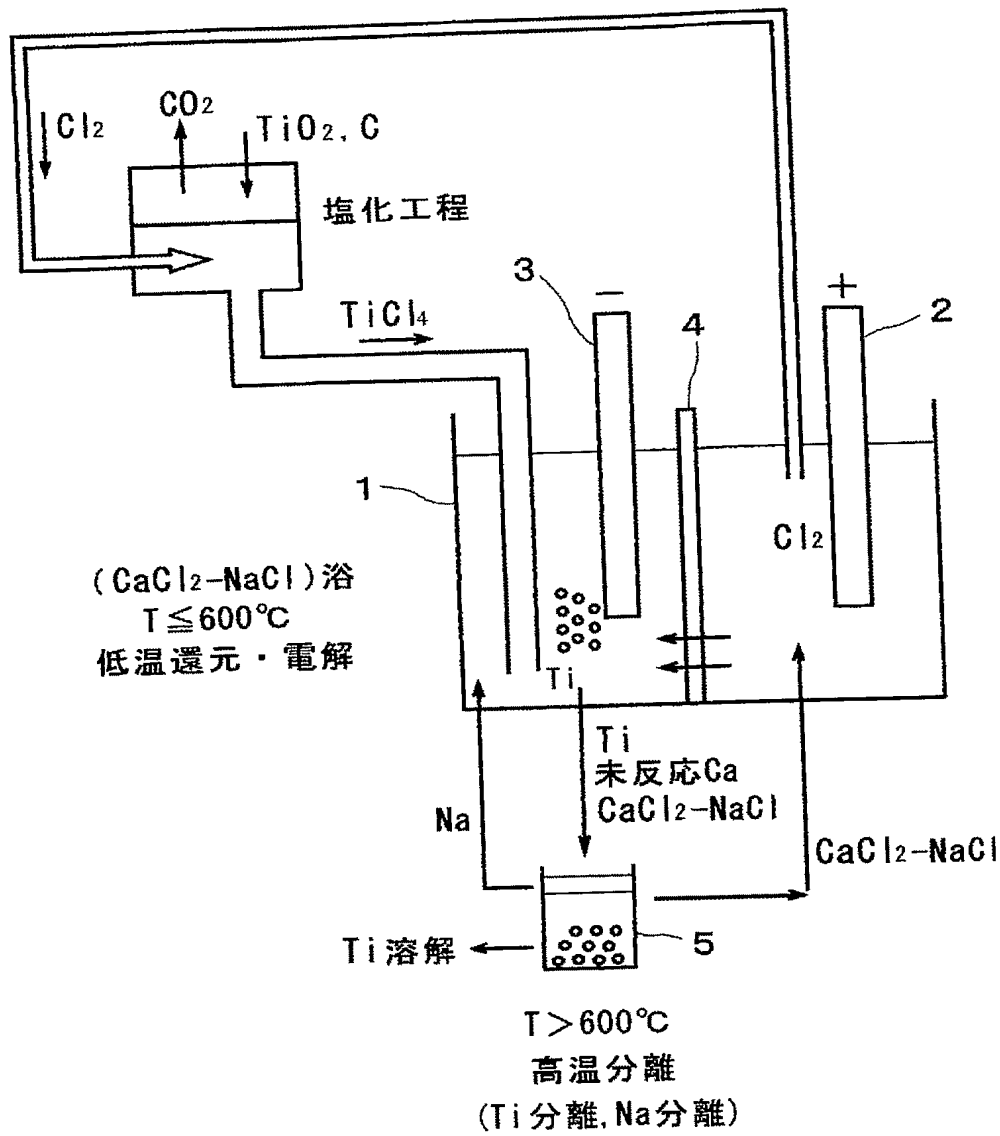
4：隔膜

5：分離槽

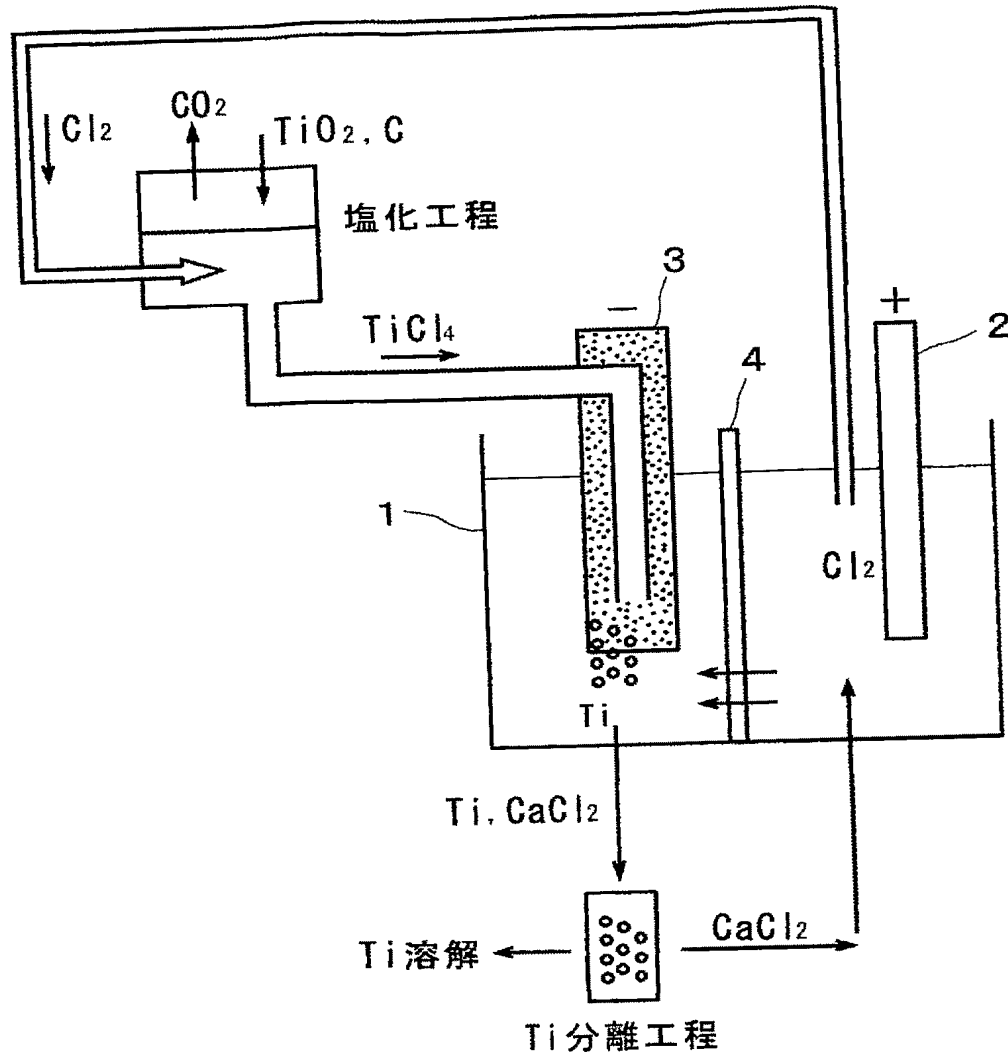
【書類名】 図面
【図 1】



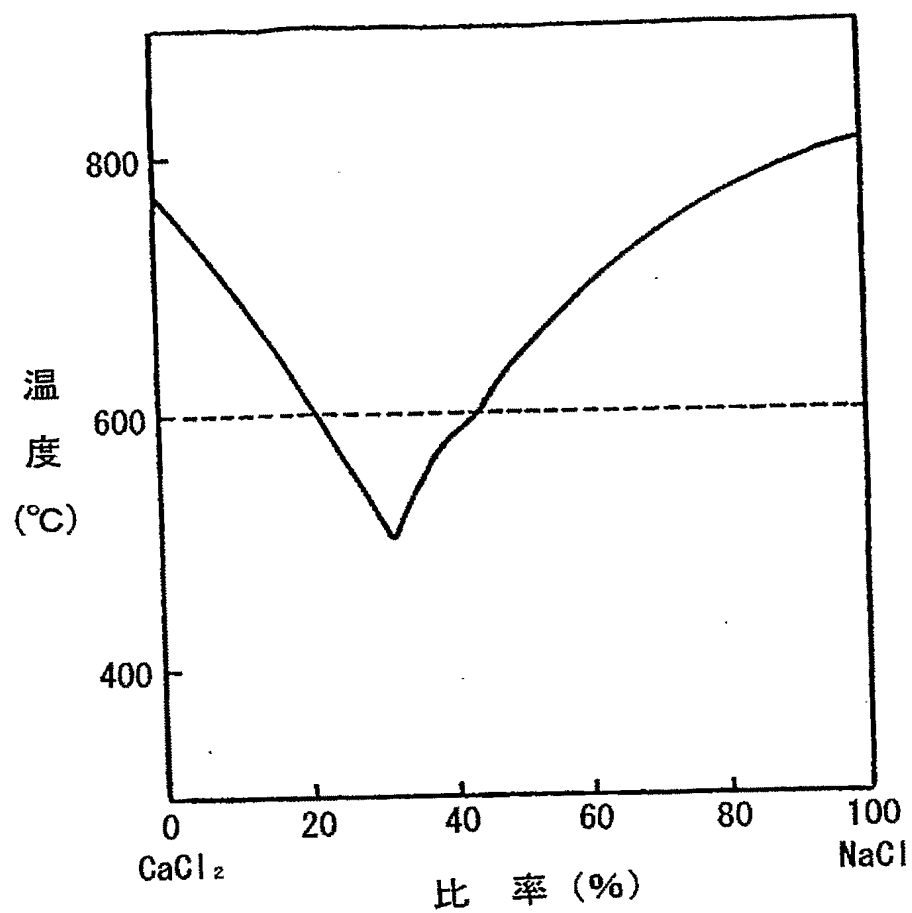
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高純度の金属 Ti 又は Ti 合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 $CaCl_2$ を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽 1 内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように $TiCl_4$ を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に粒状の Ti 又は Ti 合金を生成させる方法で、反応槽内の熔融塩の流通を許容しつつ槽内を陽極 2 側と陰極 3 側に仕切り、且つ槽内の陰極側で生成した Ca が陽極側へ移動するのを阻止する隔膜 4 を装備すれば、 Ca によるバックリアクションを効果的に抑制できる。また、陰極として導電性の多孔質体を使用すれば、生産性を更に向上させることができる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 1 8 0 7 5
受付番号	5 0 4 0 1 8 6 5 8 2 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年11月 1日

特願 2 0 0 4 - 3 1 8 0 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日
名称変更
兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
住友チタニウム株式会社